

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58089985 A**(43) Date of publication of application: **28.05.83**

(51) Int. Cl.

**C02F 1/58**(21) Application number: **56187826**(22) Date of filing: **25.11.81**(71) Applicant: **HITACHI PLANT ENG & CONSTR  
CO LTD**(72) Inventor: **HATANAKA KOICHI  
YAMAZAKI TADASHI  
YOSHIDA TADASHI****(54) REMOVING METHOD OF FLUORINE ION IN  
WASTE WATER****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent the generation of scale troubles in post stage installations by adding water-soluble carbonate, etc. to the liquid from the stage in which Ca compds. are added to waste water contg. fluorine ions and subjecting said liquid to solid-liquid sepn., then adding water-soluble Al salts to the separated liquid.

**CONSTITUTION:** Ca compds. are added to waste water cont. fluoroine ions in an amt. larger than reaction equiv. with fluorine, and water-soluble carbonate or bircarbonate is added to the liquid in an amt. larger than reaction equiv. with respect to excessively dissolved Ca to maintain the pH at 9W11. Thereafter, the liquid is subjected to solid-liquid sepn. and after water-soluble Al salts are added to the separated liquid, the liquid is

subjected to solid-liquid sepn., whereby the fluorine ions in the waste water are removed. Aluminum sulfate, aluminum chloride, etc. are adequately usable for the above-described water soluble Al salts, and the amt. of the Al salts to be added is generally 1,000W5,000ppm with respect to the separated liquid.

**COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio**

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—89985

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 02 F 1/58識別記号  
C D G庁内整理番号  
6923—4D

④ 公開 昭和58年(1983)5月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑤ 廃水中の弗素イオンの除去方

① 特 願 昭56—187826  
② 出 願 昭56(1981)11月25日  
⑦ 発 明 者 畠中孝一  
東京都千代田区内神田1丁目1  
番14号日立プラント建設株式会  
社内  
⑧ 発 明 者 山崎征  
東京都千代田区内神田1丁目1

番14号日立プラント建設株式会  
社内  
⑦ 発 明 者 吉田正  
東京都千代田区内神田1丁目1  
番14号日立プラント建設株式会  
社内  
⑧ 出 願 人 日立プラント建設株式会社  
東京都千代田区内神田1丁目1  
番14号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

廃水中の弗素イオンの除去方法

## 2. 特許請求の範囲

弗素イオン含有廃水にカルシウム化合物を弗素との反応当量以上に添加する第1工程と、第1工程からの液に水溶性の炭酸塩または重炭酸塩を過剰に溶存するカルシウムに対して反応当量以上に添加し、pHを9～11に保持する第2工程と、第2工程からの液を固液分離する第3工程と、第3工程の分離液に水溶性のアルミニウム塩を添加する第4工程と、第4工程からの液を固液分離する第5工程とを包含することを特徴とする廃水中の弗素イオンの除去方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は廃水中の弗素イオンの除去方法に関する。

従来、上記方法としては、弗素イオン含有廃水

にカルシウム化合物および水溶性の炭酸塩または重炭酸塩(以下、炭酸塩等と称する。)を添加し、pHを適当な値に保つて、弗化カルシウムと炭酸カルシウムを共沈させる方法が知られている。この方法は、廃水中の弗素イオン量の3～7当量のカルシウムイオンを添加して弗化カルシウムを生成させるとともに、弗化カルシウムを沈澱分離させる際の沈降性を改善するために、別に炭酸塩等を添加し、生成した炭酸カルシウムと前記弗化カルシウムとを共沈させるものである。添加する炭酸塩等の量は炭酸イオンが廃水中の弗素イオン量の1～3当量となるように選定される。従つて、この方法による処理水中には、理論上は、弗素イオン量に対して、1～3当量の過剰なカルシウムイオンが未反応のまま含まれることになる。この過剰なカルシウムイオンを含む処理水は、そのまま公共水域へ放流する場合には、現法規制では特に問題とはならない。しかしながら、この処理水を更に除害するために、後段に処理設備が続く場合には、前記過剰なカルシウムイオンによる後

段設備でのスケールトラブルが深刻な問題となることがある。

本発明は上記従来方法の問題点を改善し、処理水中の過剰のカルシウムイオンを後段設備でスケールトラブルを誘起させない程度に抑えることができる廃水中の弗素イオンの除去方法を提供することを目的とする。

上記の目的を達成するために、本発明は、弗素イオン含有廃水にカルシウム化合物を弗素との反応当量以上に添加する第1工程と、第1工程からの液に炭酸塩等を過剰に溶存するカルシウムに対して反応当量以上に添加し、pHを9~11に保持する第2工程と、第2工程からの液を固液分離する第3工程と、第3工程の分離液に水溶性のアルミニウム塩を添加する第4工程と、第4工程からの液を固液分離する第5工程とによつて構成されることを特徴とする。

上記の構成において、第1工程は前記従来方法と同一の考え方により、弗化カルシウムを生成させることを目的とする。カルシウム化合物として

防止できる。ただし、本工程においては、過剰のカルシウムイオンが存在しなくなるため、解離定数の関連から、前記第1工程で生成した弗化カルシウムは液中に一部が再溶解するという問題が生じる。このため、排水のフッ素濃度が放流基準値を満足しない場合が多い。この問題を解決するために後述の第4工程、第5工程を設ける。炭酸塩等としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムが好しく用いられる。炭酸塩等の添加量は前記過剰のカルシウムに対して、1~2当量が好ましい。1当量未満ではカルシウムを十分に除去できない。2当量以上は余り意味がなく、処理液中の塩濃度を高くする弊害がある。第2工程において、pHを9~11に限定した理由は、第1にこのpH域以外では弗化カルシウムが再溶解し、処理液中の弗素イオン濃度が著しく増大するからである。

第3工程は、第2工程からの液中に存在する弗化カルシウムおよび炭酸カルシウムを固液分離することを目的とする。固液分離の手段としては通

常は、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウムなどが好ましく用いられる。カルシウム化合物の添加量は、廃水中の弗素イオン量の2~7当量が好ましい。2当量未満では弗化カルシウムの生成が不十分となる。7当量より多くすることは経済的に無意味である。第1工程でのpHは7~11が好ましい。これ以外のpHの範囲では弗化カルシウムの生成が不十分である。

第2工程における炭酸塩等の添加は、前記従来方法における弗化カルシウムの沈降性の改善の目的とはまったく、観点が異なる。すなわち、炭酸カルシウムの生成という現象は類似するが、本工程の目的は過剰のカルシウムを廃水中から除去するためであり、弗化カルシウムとの共沈を目的とするものではない。炭酸塩等の添加量は前記第1工程では未反応の過剰のカルシウムに対して反応当量以上に添加する。このため、第2工程による処理液はカルシウムイオンの濃度が最小限に抑えられて、以降の後段工程および他の後段設備において、カルシウムに起因するスケールトラブルを

常は沈殿分離を採用する。この際、高分子凝集剤を微量添加したのちに、凝集沈殿分離することが好ましい。

第4工程は、本発明における最も特徴的な構成部分である。すなわち、本発明者らは前記第1工程、第2工程では除去することができなかつたかもしくは再溶解した処理液中の弗素イオンが、水溶性のアルミニウム塩を添加することにより、きわめて良好に沈降分離することを実験の積重ねにより見出し、本工程を弗素イオン除去の仕上工程として組み入れたものである。水溶性のアルミニウム塩としては硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ポリ塩アルミニウムなどが好ましい。本工程における作用は必ずしも明確に解明していないが、一種の化学反応に凝集沈殿作用が付加したのではないかと推察される。アルミニウム塩の添加量は第3工程の分離液に対して通常1,000~5,000 ppmの範囲であるが、処理目標によつて、この範囲外の少ない量でもよく、または多く必要とする場合もある。本工程におけるpH条件は5

～9が好ましい。このpH域以外では処理液中の弗素イオン濃度が著しく増大し、または、アルミニウム塩の添加量を著しく増大させる必要がある。

第5工程は、前記第3工程と同様に通常は凝集沈殿分離操作が行われるが、これ以外の固液分離手段を用いてもよい。第5工程の分離液(処理水)は前記第1工程から第4工程を経ているので、弗素イオン濃度が低く、かつカルシウムイオンの濃度も低いので、後段設備に対してスケールトラブルを誘起させることはない。

#### 実施例1

弗素イオン濃度600 ppm、pH 2の廃水に水酸化カルシウムをカルシウムイオン量が弗素イオン量に対して3当量となるように添加し、pHを9に保持して十分に攪拌した。次いで、炭酸ナトリウムを過剰のカルシウムイオン量に対して1.5量となるように添加し、pHを10に保持して十分に攪拌後、高分子凝集剤を5 ppm添加し、凝集沈殿処理した。この分離液中の弗素イオン濃度は31.2 ppm、カルシウムイオン濃度は39.6 ppm

酸イオン量が上記弗化カルシウムの生成反応では過剰と計算されるカルシウムイオン量に対して0.5当量となるように添加し、pH 10に保持して十分に攪拌後、高分子凝集剤を5 ppm添加し、凝集沈殿処理した。この分離液(処理水)中の弗素イオン濃度は23.8 ppmと比較的低い値を示したが、カルシウムイオン濃度は1140 ppmときわめて高い値を示した。

であつた。上記分離液に硫酸アルミニウムを3000 ppm添加し、pHを7に保持して十分に攪拌後、凝集沈殿処理した。この処理水中の弗素イオン濃度は9.1 ppm、カルシウムイオン濃度は32.7 ppmであつた。

#### 実施例2

実施例1で用いた廃水に対して、添加した水酸化カルシウム、炭酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムの代りに、それぞれ塩化カルシウム、重炭酸ナトリウムおよびポリ塩化アルミニウムを同一の反応当量もしくは添加量となるように、一部または全部を取換えて、その他の条件は実施例1と同一にして処理を行つた。その結果は、第3工程での分離液および第5工程での分離液(処理水)ともその弗素イオン濃度、カルシウムイオン濃度は実施例1の場合と大差がなかつた。

#### 比較例

実施例1で用いた廃水に水酸化カルシウムをカルシウムイオン量が弗素イオン量に対して3当量となるように添加し、さらに炭酸ナトリウムを炭

**(54) TREATMENT OF WASTE SLUDGE WATER CONTAINING BENTONITE**

(11) 58-89983 (A) (43) 28.5.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-187004 (22) 24.11.1981  
 (71) KENJI OOWADA(1) (72) KENJI OOWADA  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> C02F1/56

**PURPOSE:** To flocculate and separate solids in sludge water efficiently by controlling the pH of waste water contg. bentonite to 3~5 then adding an alkali to control pH to 5~8 and adding polymer flocculating agents of acrylamide thereto.

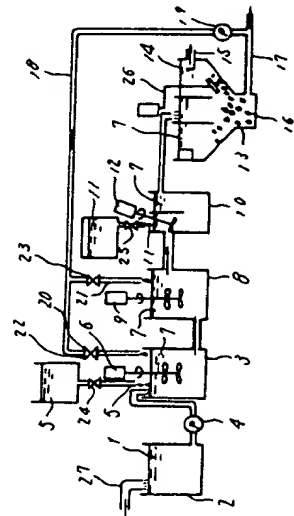
**CONSTITUTION:** 2m<sup>3</sup> 20% hydrochloric acid is added under agitation to 200m<sup>3</sup> waste sludge water contg. bentonite (40% solids content) used in civil engineering foundation work. For the beginning, the liquid increases viscosity slightly and a few minutes later, the viscosity decreases and pH attains 4. After 1g lime is added thereto to neutralize the same and to control pH to 6, a 0.1% aq. soln. of nonionic acrylic amide polymer flocculating agents is added at 40m<sup>3</sup> and the mixture is agitated to allow flocs to form, whereby solids are separated. The liquid is transparent and this liquid is filtered by using 3 sheets of superposed gauze. The solids are squeezed by hand, whereby solids of about 45% moisture are obtained.

**(54) DEVICE FOR WASTE WATER TREATMENT**

(11) 58-89984 (A) (43) 28.5.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-187054 (22) 24.11.1981  
 (71) HITACHI SEISAKUSHO K.K. (72) KINYA SUGIMOTO  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> C02F1/58, C02F1/66

**PURPOSE:** To flocculate precipitates stably irrespectively of fluctuations in water quality in the stage of adding slaked lime to waste water contg. hydrofluoric acids and settling calcium fluoride by supplying a part of the above-described precipitates as a flocculation accelerator into the waste water contg. hydrofluoric acids.

**CONSTITUTION:** The precipitates 16 produced by mixing the same with flocculating agents 11 in a settling tank 13 are introduced into a neutralization and reacting tank 3 and a stagnating tank 6. The fine particles of the precipitates 16 act as nuclei for the reactant formed by reaction in the liquid 7 to be treated, thereby accelerating flocculation. Therefore, the generation of the phenomena in which flocculation is made unstable owing to fluctuations in the quality of waste water, etc. as in the prior art is prevented. Since the amt. of the slaked lime to be charged as a neutralizer is reduced on account of the use of a part of the precipitates as flocculation accelerators, the cost of waste water treatments is reduced. Always stable treatment is made possible by the above-described method despite fluctuations in the quality of the waste water, etc.

**(54) REMOVING METHOD OF FLUORINE ION IN WASTE WATER**

(11) 58-89985 (A) (43) 28.5.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-187826 (22) 25.11.1981  
 (71) HITACHI PLANT KENSETSU K.K. (72) KOUICHI HATANAKA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> C02F1/58

**PURPOSE:** To prevent the generation of scale troubles in post stage installations by adding water-soluble carbonate, etc. to the liquid from the stage in which Ca compds. are added to waste water contg. fluorine ions and subjecting said liquid to solid-liquid sepn., then adding water-soluble Al salts to the separated liquid.

**CONSTITUTION:** Ca compds. are added to waste water cont. fluoroine ions in an amt. larger than reaction equiv. with fluorine, and water-soluble carbonate or bircarbonate is added to the liquid in an amt. larger than reaction equiv. with respect to excessively dissolved Ca to maintain the pH at 9~11. Thereafter, the liquid is subjected to solid-liquid sepn. and after water-soluble Al salts are added to the separated liquid, the liquid is subjected to solid-liquid sepn., whereby the fluorine ions in the waste water are removed. Aluminum sulfate, aluminum chloride, etc. are adequately usable for the above-described water soluble Al salts, and the amt. of the Al salts to be added is generally 1,000~5,000ppm with respect to the separated liquid.